

Особенности теплофизических свойств в цирконате-титанате свинца и твердых растворах с их участием, полученных в различных твердотельных состояниях

К.П. Андрюшин, В.Г. Смотраков, В.В. Еремкин, Л.А. Шилкина, И.Н. Андрюшина,
Л.А. Резниченко

*Южный федеральный университет, Научно-исследовательский институт физики, 344090
Ростов-на-Дону, Россия
e-mail: kprandryushin@gmail.com*

Стремительное развитие современного пьезотехнического приборостроения характеризуется расширением требований, предъявляемых к используемым в данных устройствах компонентам. В силу объективных причин, в области разработки сегнетоактивных материалов, серийно освоенных мировой практикой, достигнут некоторый предел реализуемых параметров, и большинство их модификаций лишь незначительно расширяет спектр существующих опций. Очевидно, что изменение сложившейся ситуации возможно в случае глубокого исследования керамических материалов как физических объектов. Необходимо отметить, что ввиду некоей «грязности» керамик и мнения о невозможности изучения в них физических закономерностей, электрически активные материалы, в основном, исследовались в виде монокристаллов. Керамики же длительное время не рассматривались классической физикой твердого тела в качестве объектов для фундаментальных исследований.

Поскольку основу подавляющего большинства материалов, серийно выпускаемых промышленностью и обладающих высокими сегнето- и пьезоэлектрическими свойствами, являются бинарные оксиды и их твердые растворы, ТР, на основе цирконата и титаната свинца целесообразным является осуществить качественно-количественное сравнение свойств указанных объектов, изготовленных в виде керамик и монокристаллов. Так как в качестве внешнего воздействия на элементы, как правило, выступает температура, вызывающая термические напряжения, структурные превращения и, как следствие ухудшение рабочих характеристик актуальным представляется исследование теплофизических свойств названных сред, изготовленных в различных твердотельных состояниях, и установление корреляционных связей состав-структура-свойства, что и стало целью настоящей работы.

Объектами исследования выступили PbZrO_3 , PbTiO_3 и ряд ТР системы ЦТС. Образцы получены твердофазным синтезом с последующим спеканием по обычной керамической технологии (спекание без приложения давления). Синтез системы осуществлен в две стадии с промежуточным помолом и гранулированием порошков. Режимы синтеза: температура первого обжига $T_1 = 1140$ К, второго $T_2 = 1170$ К. Изотермические выдержки при обеих температурах $\tau_1 = \tau_2 = 7$ час. Подбор оптимальной температуры спекания ($T_{\text{сп.}}$) произведен путем выбора из трех используемых температур спекания $T_{\text{сп.}}$, лежащих в интервале (1470...1530) К. Монокристаллы изометрической и пластинчатой форм получены методом массовой кристаллизации из растворов – расплавов, основными компонентами которых были $\text{PbO} - \text{V}_2\text{O}_3$.

Рентгенографические исследования керамических образцов в интервале (300÷750) К проводили методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре АДП-1 (схема фокусировки по Брэггу-Брентано) с использованием CuK_α излучения. Исследование термического расширения ($\Delta L/L$) и линейного коэффициента теплового расширения (α) осуществлялось с помощью специально сконструированного измерительного стенда на базе прибора для проверки концевых мер длины МИКРОН-02, нановольтметр/микроомметр Agilent 34420A. Чувствительность к смещению составляла 10^{-8} м, ошибка измерения была 4%. Температура в камере изменялась со скоростью $\Delta T = 1$ К/мин.

На Рисунке 1 в качестве иллюстрации представлены dilatометрические кривые PbZrO_3 , изготовленного в виде монокристалла и керамики.

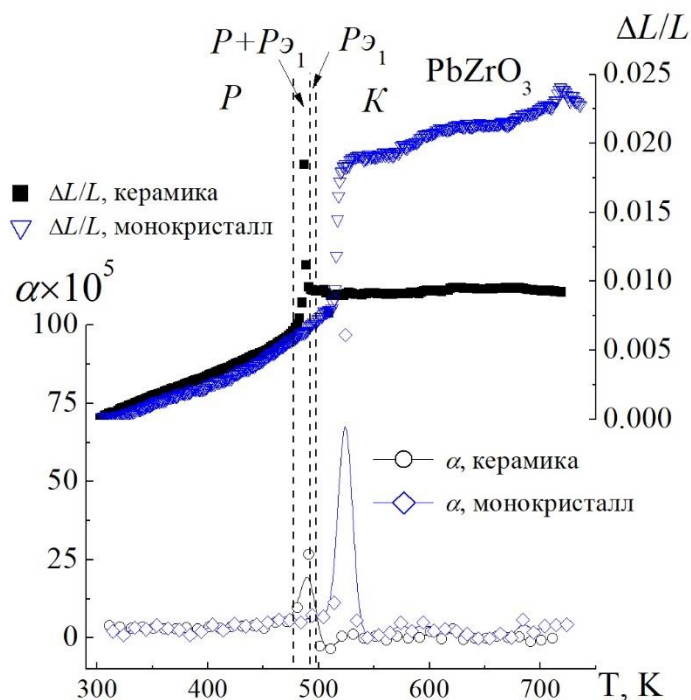


Рисунок 1. Зависимости α , $\Delta L/L$ от температуры в PbZrO_3 изготовленного в виде монокристалла и керамики.

Установлено, что увеличение температуры вызывает рост $\Delta L/L$ как керамических, так и монокристаллических экспериментальных образцов, что является характерным для большинства сегнетоактивных объектов. По мере приближения к переходу из сегнето- в параэлектрическую фазу (точка Кюри, T_c) происходит резкий скачок указанной характеристики. В кубической фазе $\Delta L/L$ в обоих исследованных объектах практически не изменяется. Указанная особенность отчетливо проявляется на зависимости $\alpha(T)$. Видно, что вплоть до $T \sim 470$ К (керамический объект) и $T \sim 500$ К (монокристалл), α практически не изменяется. В диапазоне (460÷520) К (керамика) наблюдается формирование двух экстремумов как в положительной, так и в отрицательной областях значений α . Для монокристаллического объекта при $T \sim (500\div 540)$ К характерно наличие одного экстремума α , который в 4 раза, больше чем в керамике. После перехода в параэлектрическую область α выходит на платообразный участок вплоть до 750 К. Наблюдаемое расхождение в значении T_c может быть связано с большим совершенством монокристаллического образца в результате чего температура СЭ перехода в монокристалле выше по сравнению с керамикой. Резкое снижение $\Delta L/L$ после T_c , вероятно, объясняется более подвижной структурой керамики за счет дефектности, и как следствие развития процессов релаксации в объекте.

Установлены также корреляционные связи теплофизических и структурных параметров в других исследованных объектах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Государственное задание в сфере научной деятельности научный проект № (0852-2020-0032)/(БА30110/20-3-07ИФ).